

Welcome to espacenet. If this is not your first visit and some time has passed, you may experience reduced navigation until you perform a search.

METHOD FOR PRODUCING PRINTING PLATE

Publication number: JP2001125282 (A)
Publication date: 2001-05-11
Inventor(s): TANAKA MIKIO; KASAKURA AKIO +
Applicant(s): MITSUBISHI CHEM CORP +
Classification:
- international: G03F7/32; G03F7/32; (IPC1-7): G03F7/32
- European:
Application number: JP19990301833 19991025
Priority number(s): JP19990301833 19991025

Abstract of JP 2001125282 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a printing plate free from soil in the non-image area and capable of stably giving a print free from voids due to defective sticking of ink to the image area. **SOLUTION:** A photosensitive planographic printing plate with a photosensitive layer comprising a photosensitive composition on the surface of the substrate is prepared and the photosensitive layer is imagewise exposed, developed with an alkali developing solution and washed with washing water containing a defoaming agent to produce the objective printing plate.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-125282

(P2001-125282A)

(43)公開日 平成13年5月11日 (2001.5.11)

(51)Int.Cl.⁷

G 0 3 F 7/32

識別記号

5 0 1

F I

G 0 3 F 7/32

テ-マ-ト(参考)

5 0 1 2 H 0 9 6

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 23 頁)

(21)出願番号

特願平11-301833

(22)出願日

平成11年10月25日 (1999.10.25)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 田中 弥公夫

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 笠倉 眞夫

神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 晴司

F ターム(参考) 2H096 AA07 BA16 BA20 EA04 GA08

GA09 GA11 GA17 GA18

(54)【発明の名称】 印刷版の製造方法

(57)【要約】

【課題】 非画像部での汚れ、及び画像部でのインキ付着不良による白抜け等がない印刷物を安定して得ることができる印刷版の製造方法を提供する。

【解決手段】 支持体表面に感光性組成物からなる感光性層が形成された感光性平版印刷版の該感光性層を画像露光し、アルカリ現像液にて現像処理した後、消泡剤を含有する水洗水にて水洗処理する印刷版の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体表面に感光性組成物からなる感光性層が形成された感光性平版印刷版の該感光性層を画像露光し、アルカリ現像液にて現像処理した後、消泡剤を含有する水洗水にて水洗処理することを特徴とする印刷版の製造方法。

【請求項2】 水洗水中的消泡剤の含有量が10～10,000 ppmである請求項1に記載の印刷版の製造方法。

【請求項3】 消泡剤がシリコーン系消泡剤である請求項1又は2に記載の印刷版の製造方法。

【請求項4】 水洗水による水洗処理を、現像処理した印刷版面へ水洗水を液滴状で供給することにより行う請求項1乃至3のいずれかに記載の印刷版の製造方法。

【請求項5】 水洗水による水洗処理を、水洗水槽に貯水した水洗水を循環させながら行う請求項1乃至4のいずれかに記載の印刷版の製造方法。

【請求項6】 アルカリ現像液が、アルカリ金属の水酸化物とアルカリ金属の珪酸塩とを含有する請求項1乃至5のいずれかに記載の印刷版の製造方法。

【請求項7】 アルカリ現像液が界面活性剤を含有する請求項1乃至6のいずれかに記載の印刷版の製造方法。

【請求項8】 アルカリ現像液中の界面活性剤の含有量が10～50,000 ppmである請求項7に記載の印刷版の製造方法。

【請求項9】 感光性組成物が、画像露光源の光を吸収して熱に変換する光熱変換物質とアルカリ可溶性樹脂とを含有するものである請求項1乃至8のいずれかに記載の印刷版の製造方法。

【請求項10】 アルカリ可溶性樹脂がノボラック樹脂を含み、感光性平版印刷版がポジ型である請求項9に記載の印刷版の製造方法。

【請求項11】 画像露光を、波長域650～1,300 nmの範囲のレーザー光により行う請求項1乃至10のいずれかに記載の印刷版の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、印刷版の製造方法に関し、更に詳しくは、近赤外線領域に対して高感度な感光性組成物からなる感光性層を有する感光性平版印刷版を、半導体レーザーやYAGレーザー等によって直接製版してポジ型平版印刷版を製造するに好適な印刷版の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】コンピュータ画像処理技術の進歩に伴い、デジタル画像情報から、銀塩マスクフィルムへの出力を行わずに、レーザー光或いはサーマルヘッド等により、直接レジスト画像を形成する感光又は感熱ダイレクト製版システムが注目されている。特に、高出力の半導体レーザーやYAGレーザー等を用いる、高解像度のレ

ーザー感光ダイレクト製版システムは、小型化、製版作業時の環境光、及び版材コスト等の面から、その実現が強く望まれていた。

【0003】一方、従来より、レーザー感光又は感熱を利用した画像形成方法としては、昇華転写色素を利用し色材画像を形成する方法並びに平版印刷版を作製する方法等が知られており、又、近年においては、化学增幅型のフォトレジストに長波長光線吸収色素を組み合わせた技術が散見されるようになった。例えば、特開平6-4

10 3633号公報には、特定のスクアリウム系色素に光酸発生剤及びバインダーを組み合わせた感光性材料が開示されており、又、これに類する技術として、特開平7-20629号公報には、赤外線吸収色素、潜伏性ブレンステッド酸、レゾール樹脂及びノボラック樹脂を含む感光性組成物層を半導体レーザー等により像状に露光し平版印刷版を作製する方法が、特開平7-271029号公報には、前記潜伏性ブレンステッド酸に代えs-トリアジン系化合物を用いる方法が、更に、特開平9-43847号公報には、赤外線の照射により加熱して感光材の結晶性を変化させるレジスト材及びそれを利用したパターン形成方法が、又、特開平10-3165号公報には、アクリル系樹脂等をバインダーとして特定の溶解抑制剤と赤外線吸収色素とを組み合わせた感光性組成物が、それぞれ開示されている。

【0004】平版印刷版にこれらの感光性組成物を用いた場合、その多くはアルカリ現像液によって現像処理されるが、本発明者等の検討によれば、得られる画像に鮮明性や安定性等を付与するためにそのアルカリ現像液に界面活性剤が添加されること等もあって、通常施されるその後の水洗処理において、往々にして水洗水槽中に泡沫が発生し、その泡沫が、隔壁により仕切られたその前の現像工程における現像液槽や、同じく隔壁により仕切られたその後の不感脂化等のためのガム引き工程におけるガム液槽に流れ込んで、現像、水洗、及びガム引きにおける不均一化を引き起こし、結果として、得られる平版印刷版を用いて印刷される印刷物の非画像部に汚れが生じたり、画像部にインキ付着不良による白抜けが生じる等の問題を惹起していることが判明した。

【0005】

40 【発明が解決しようとする課題】本発明は、前述の従来技術に鑑みてなされたものであって、非画像部での汚れ、及び画像部でのインキ付着不良による白抜け等がない印刷物を安定して得ることができる印刷版の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

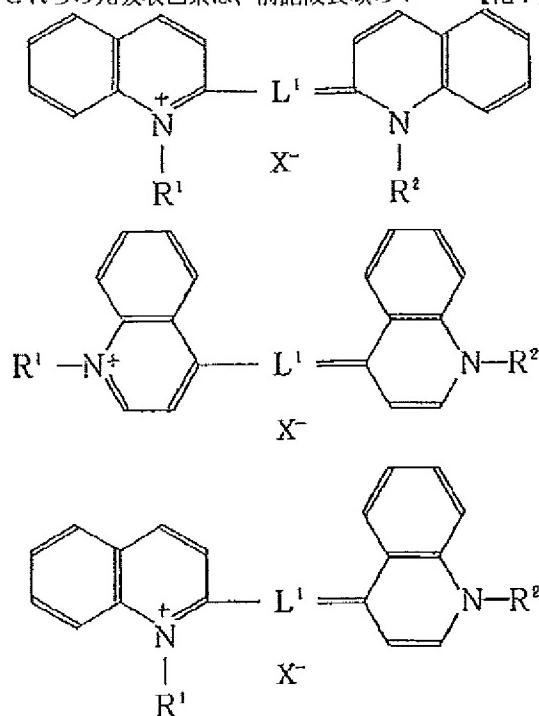
【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意検討した結果、現像処理後の版面を消泡剤を含有する水洗水で水洗処理することにより前記目的が達成できることを見い出し本発明を完成したものであって、即ち、本発明は、支持体表面に感光性組成物か

らなる感光性層が形成された感光性平版印刷版の該感光性層を画像露光し、アルカリ現像液にて現像処理した後、消泡剤を含有する水洗水にて水洗処理する印刷版の製造方法、を要旨とする。

[0007]

【発明の実施の形態】本発明での感光性平版印刷版における支持体表面に形成される感光性層を構成する感光性組成物としては、アルカリ現像性を有するものであれば特に限定されるものではなく、具体的には、例えば、ネガ型としては、ジアゾ樹脂を含有する組成物、エチレン性不飽和化合物と光重合開始剤を含有する光重合性組成物、赤外線吸収色素の如き光熱変換物質とアルカリ可溶性樹脂と該樹脂の架橋剤と光酸発生剤を含有する組成物等が挙げられ、又、ポジ型としては、キノンジアジド基含有化合物とアルカリ可溶性樹脂を含有する組成物、赤外線吸収色素の如き光熱変換物質とアルカリ可溶性樹脂を含有する組成物等が挙げられる。中でも、本発明においては、感光性層が、光熱変換物質とアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型の感光性組成物からなる場合において、優れた効果を發揮するので特に好ましい。

【0008】本発明において感光性組成物として好ましいとする、光熱変換物質とアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物における光熱変換物質としては、画像露光光源の光を吸収して熱に変換し得る化合物であれば特に限定されないが、波長域650～1,300nmの範囲の一部又は全部に吸収帯を有する光吸収色素が特に有効である。これらの光吸収色素は、前記波長域の



* 光を効率よく吸収する一方、紫外線領域の光は殆ど吸収しないか、吸収しても実質的に感應せず、白色灯に含まれるような弱い紫外線によっては感光性組成物を変成させる作用のない化合物である。

【0009】本発明において、これらの色素としては、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子等の複素原子がポリメチン（-CH=）鎖で結合された構造のものであり、代表的には、その複素原子が複素環を形成し、ポリメチン鎖を介して複素環が結合された構造の所謂、広義のシアニン系色素、具体的には、例えば、キノリン系（所謂、狭義のシアニン系）、インドール系（所謂、インドシアニン系）、ベンゾチアゾール系（所謂、チオシアニン系）、ピリリウム系、チアピリリウム系、スクアリリウム系、クロコニウム系、アズレニウム系等、及び、ポリメチン鎖を介して非環式複素原子が結合された構造の所謂、ポリメチン系色素等が挙げられ、中で、キノリン系、インドール系、ベンゾチアゾール系、ピリリウム系、チアピリリウム系等のシアニン系色素、及びポリメチン系色素が好ましい。

20 【0010】又、その他に、ジイミニウム系色素、フタロシアニン系色素等も代表的なものとして挙げられ、中で、ジイミニウム系色素が好ましい。

【0011】本発明においては、前記シアニン系色素の中で、キノリン系色素としては、特に、下記一般式(Ia)、(Ib)、又は(Ic)で表されるものが好ましい。

[0012]

(1a)

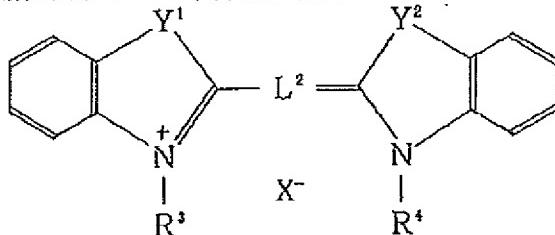
(1b)

(1c)

【0013】〔式(Ia)、(Ib)、及び(Ic)中、R¹ 及びR² は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル

てもよいフェニル基を示し、 L^1 は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘpta、ノナ、又はウンデカメチニン基を示し、該ペンタ、ヘpta、ノナ、又はウンデカメチニン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオニン環を形成していてもよく、キノリン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 X^- は対アニオンを示す。】

【0014】ここで、式(Ia)、(Ib)、及び(Ic)中の R^1 及び R^2 がアルキル基であるときの炭素数は通常1～15、好ましくは1～10、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2～15、好ましくは2～15*。



(II)

【0017】〔式(II)中、 Y^1 及び Y^2 は各々独立して、ジアルキルメチレン基又は硫黄原子を示し、 R^3 及び R^4 は各々独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいアルケニル基、置換基を有していてもよいアルキニル基、又は置換基を有していてもよいフェニル基を示し、 L^2 は置換基を有していてもよいトリ、ペンタ、ヘpta、ノナ、又はウンデカメチニン基を示し、該ペンタ、ヘpta、ノナ、又はウンデカメチニン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオニン環を形成していてもよく、縮合ベンゼン環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ベンゼン環を形成していてもよい。 X^- は対アニオンを示す。】

【0018】ここで、式(II)中の R^3 及び R^4 がアルキ

* 0であり、フェニル基も含めたそれらの置換基としては、炭素数が通常1～15、好ましくは1～10のアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 L^2 における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノリン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0015】又、インドール系、及びベンゾチアゾール系色素としては、特に、下記一般式(II)で表されるものが好ましい。

【0016】

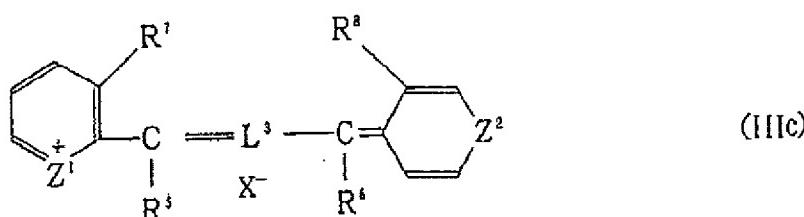
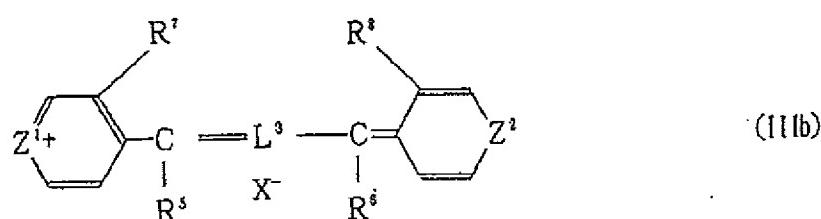
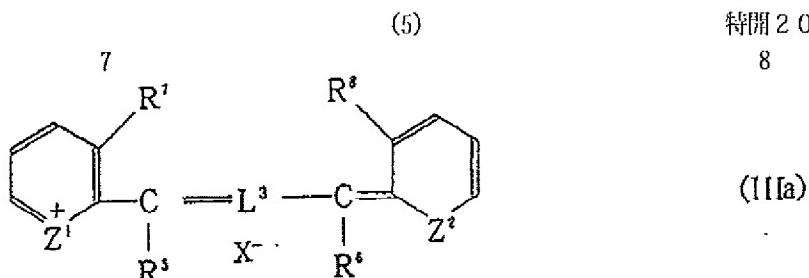
【化2】

ル基であるときの炭素数は通常1～15、好ましくは1～10、アルケニル基、アルキニル基であるときの炭素数は通常2～15、好ましくは2～10であり、フェニル基も含めたそれらの置換基としては、炭素数が通常1～15、好ましくは1～10のアルコキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシ基、又はフェニル基等が挙げられ、 L^2 における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、縮合ベンゼン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

【0019】又、ピリリウム系、及びチアピリリウム系色素としては、特に、下記一般式(IIIa)、(IIIb)、又は(IIIc)で表されるものが好ましい。

【0020】

【化3】



【0021】〔式(IIIa)、(IIIb)、及び(IIIc)中、Z¹及びZ²は各々独立して、酸素原子又は硫黄原子を示し、R⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸は各々独立して、水素原子又はアルキル基、又は、R⁵とR⁷、及びR⁶とR⁸が互いに連結して炭素数5又は6のシクロアルケン環を形成していてもよく、L³は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオニン環を形成していてもよく、ピリリウム環及びチアピリリウム環は置換基を有していてもよく、その場合、隣接する2つの置換基が互いに連結して縮合ペ*

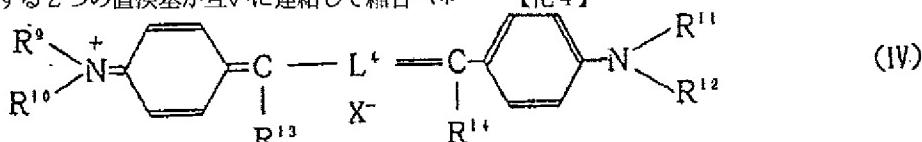
*ンゼン環を形成していてもよい。X⁻は対アニオンを示す。〕

【0022】ここで、式(IIIa)、(IIIb)、及び(IIIc)中のR⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸がアルキル基であるときの炭素数は通常1～15、好ましくは1～1であり、L³における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、ピリリウム環及びチアピリリウム環における置換基としては、フェニル基、ナフチル基等のアリール基等が挙げられる。

【0023】又、ポリメチン系色素としては、特に、下記一般式(IV)で表されるものが好ましい。

【0024】

【化4】

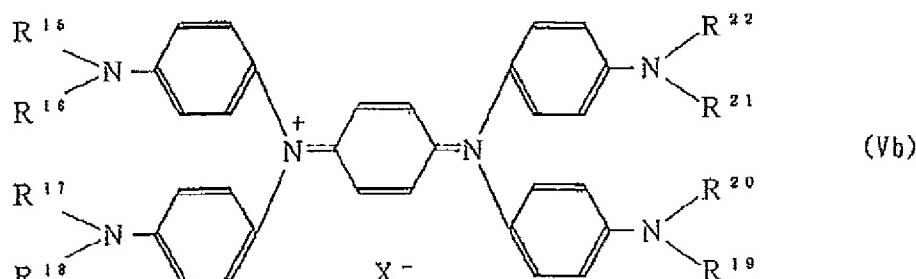
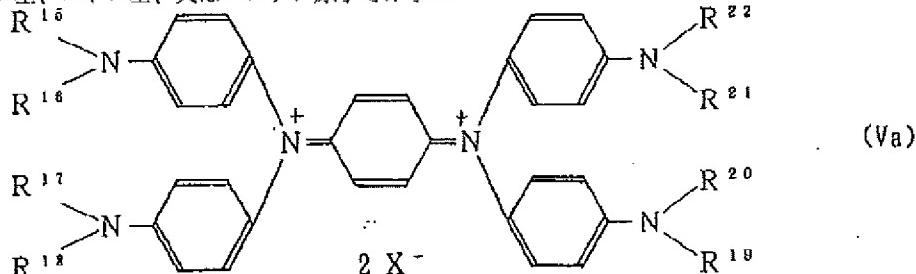


【0025】〔式(IV)中、R⁹、R¹⁰、R¹¹、及びR¹²は各々独立して、アルキル基を示し、R¹³及びR¹⁴は各々独立して、置換基を有していてもよいアリール基、フリル基、又はチエニル基を示し、L⁴は置換基を有していてもよいモノ、トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基を示し、該トリ、ペンタ、又はヘプタメチン基上の2つの置換基が互いに連結して炭素数5～7のシクロアルケン環、シクロアルケノン環、シクロアルケンジオン環、又はシクロアルケンチオニン環を形成していてもよく、キノ

ン環及びベンゼン環は置換基を有していてもよい。X⁻は対アニオンを示す。〕

【0026】ここで、式(IV)中のR⁹、R¹⁰、R¹¹、及びR¹²のアルキル基の炭素数は通常1～15、好ましくは1～10、R¹³及びR¹⁴がアリール基であるときの炭素数は通常6～20、好ましくは6～15であり、R¹³及びR¹⁴として具体的には、フェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基、2-フリル基、3-フリル基、2-チエニル基、3-チエニル基等が挙げられ、それらの

置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ジアルキルアミノ基、ヒドロキシ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、L¹における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、アミノ基、又はハロゲン原子等が挙げられ、キノン環及びベンゼン環における置換基としては、同上炭素数のアルキル基、同上炭素数のアルコキシ基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。



【0029】〔式(Va)、及び(Vb)中、R¹⁵、R¹⁶、R¹⁷、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰、R²¹、及びR²²は各々独立して、水素原子、アルキル基、又はフェニル基を示し、キノン環及びベンゼン環は置換基を有していてもよい。X⁻は対アニオンを示す。尚、式(Vb)中の電子結合(…)
は他の電子結合との共鳴状態を示す。〕

【0030】ここで、式(Va)、及び(Vb)中のキノン環及びベンゼン環における置換基としては、炭素数が通常1～15、好ましくは1～10のアルキル基、炭素数が通常1～15、好ましくは1～10のアルコキシ基、アシリル基、ニトロ基、又はハロゲン原子等が挙げられる。

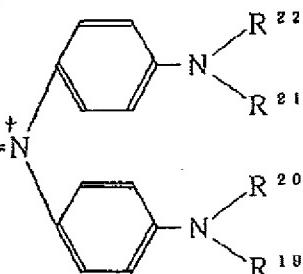
【0031】尚、前記一般式(Ia～c)、(II)、(IIIa～c)、(IV)、及び(Va～b)における対アニオンX⁻としては、例えば、Cl⁻、Br⁻、I⁻、ClO₄⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、AsF₆⁻、及び、BF₄⁻、BCl₄⁻等の無機硼酸等の無機酸アニオン、並びに、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、酢酸、及び、メチル、エチル、プロピル、ブチル、フェニル、メトキシフェニル、ナフチル、フルオロフェニル、ジフルオロフェニル、ペンタフルオロフェニル、チエニル、ピロリル等の有機基を有する有機硼素

* げられる。

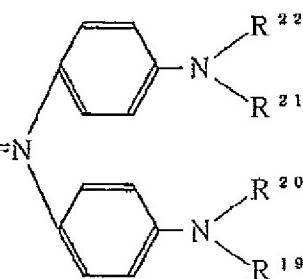
【0027】更に、ジイミニウム系色素としては、特に、下記一般式(Va)、又は(Vb)で表されるキノンジイミニウムが好ましい。

【0028】

【化5】



(Va)



(Vb)

酸等の有機酸アニオンを挙げることができる。これらの中で、硼酸アニオンを対イオンに有する色素は、塗布溶剤に対する溶解性に優れるので、低沸点の溶剤の使用が可能となること等から、好ましい。

【0032】以上の前記一般式(Ia～c)で表されるキノリン系、前記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系、前記一般式(IIIa～c)で表されるピリリウム系又はチアピリリウム系等のシアニン系色素、前記一般式(IV)で表されるポリメチン系色素、及び前記一般式(Va～b)で表されるジイミニウム系色素の中で、本発明においては、前記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系色素が特に好ましい。

【0033】尚、前記一般式(Ia～c)で表されるキノリン系、前記一般式(II)で表されるインドール系又はベンゾチアゾール系、前記一般式(IIIa～c)で表されるピリリウム系又はチアピリリウム系等のシアニン系色素、前記一般式(IV)で表されるポリメチン系色素、及び前記一般式(Va～b)で表されるジイミニウム系色素の各具体例を以下に示す。

【0034】

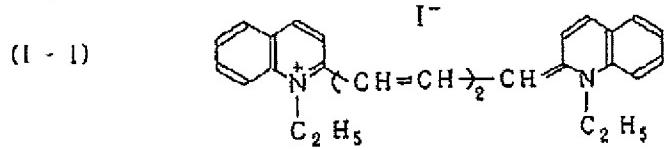
【化6】

(7)

特開2001-125282

11

12



$$(I - 2) \quad \text{C}_2\text{H}_5 - \overset{+}{\underset{\text{N}}{\text{C}_2\text{H}_5}} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH} = \text{CH} \text{---} (\text{CH} = \text{CH})_2 \text{---} \text{CH} = \text{CH} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \overset{-}{\text{S}\text{O}_3\text{---C}_6\text{H}_5}$$

$$(I-3) \quad C_2H_5 - \overset{+}{N} \left(C_6H_5 \right)_2 - CH = CH - C = CH - CH = C \left(N - C_6H_5 \right) \left(C_6H_5 \right)_2 - 2 I^-$$

$$(I - 4) \quad C_2H_5 - \overset{+}{N} \left(C_6H_5 \right) - CH = CH - \overset{|}{C} H_3 - CH = N - C_6H_5 - C_2H_5$$

【0035】

【化7】

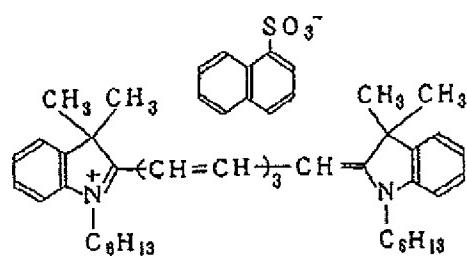
(8)

特開2001-125282

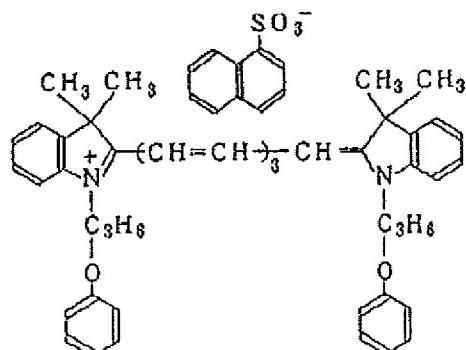
13

14

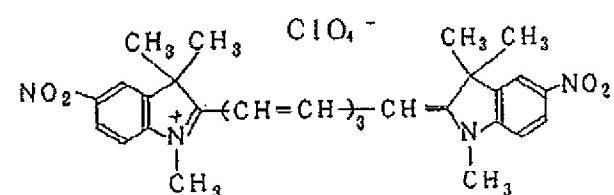
(II- 1)



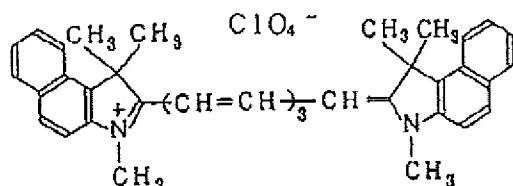
(II- 2)



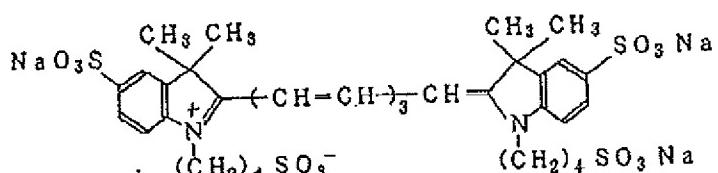
(II- 3)



(II- 4)



(II- 5)



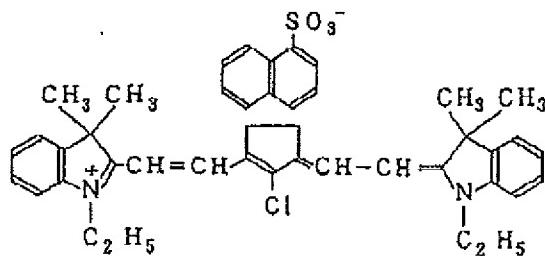
(9)

特開2001-125282

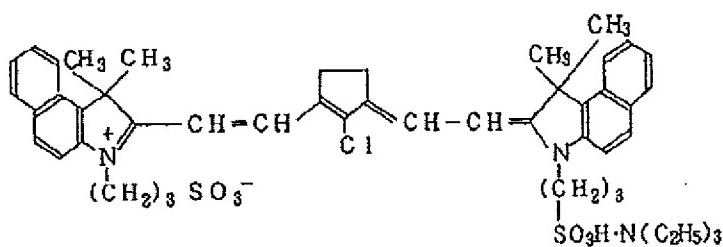
15

16

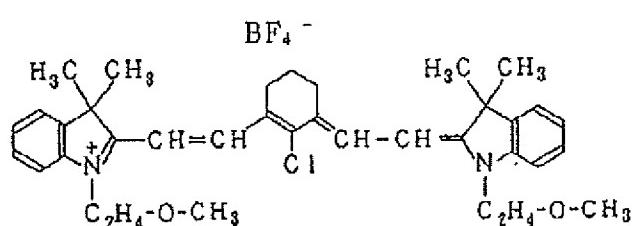
(II-6)



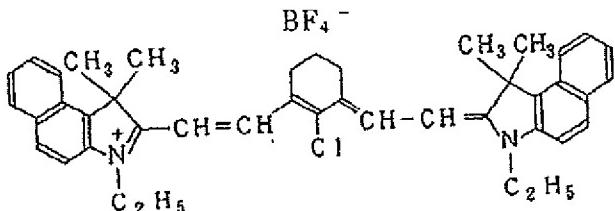
(II-7)



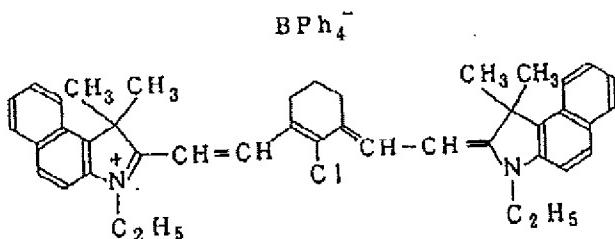
(II-8)



(II-9)



(II-10)



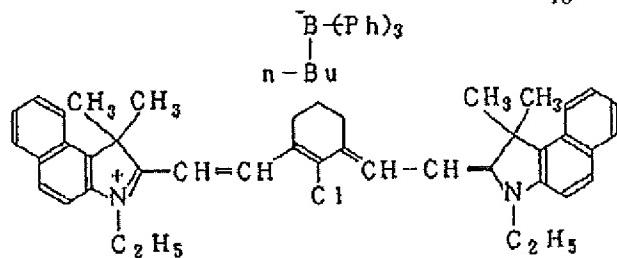
(10)

特開2001-125282

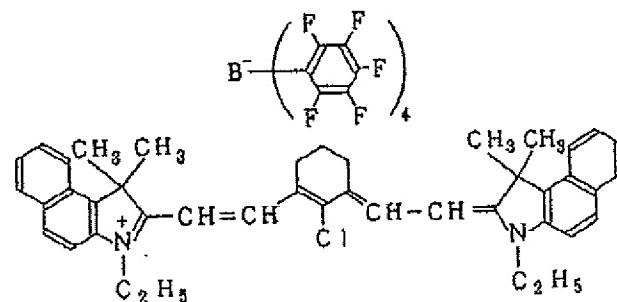
17

18

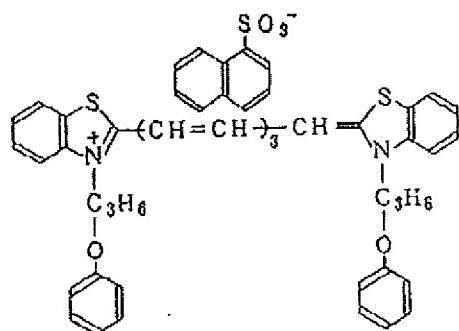
(II-11)



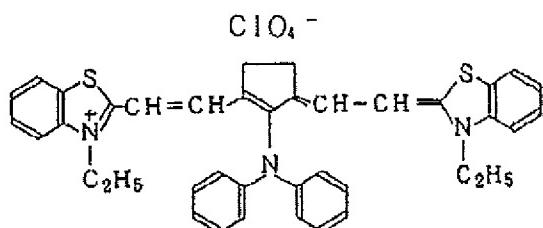
(II-12)



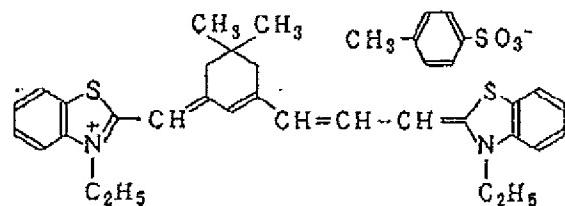
(II-13)



(II-14)



(II-15)

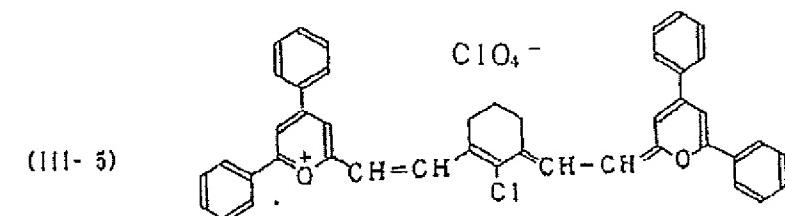
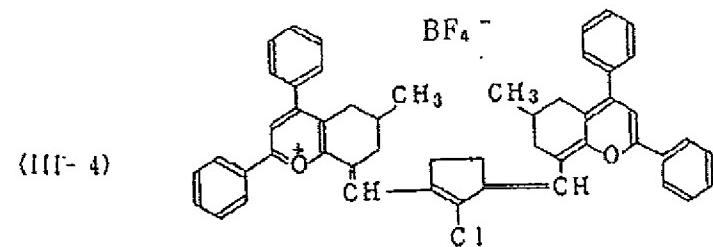
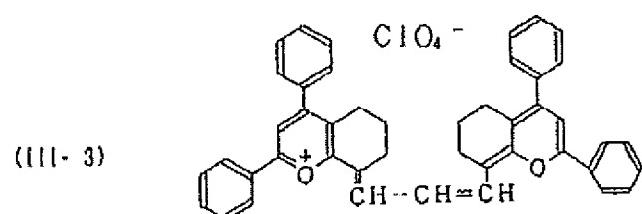
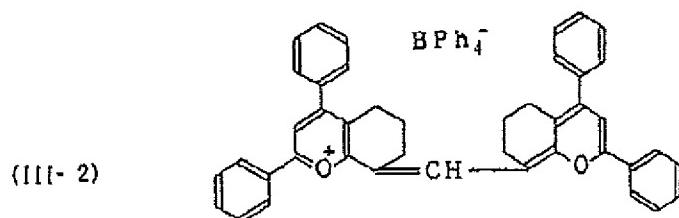
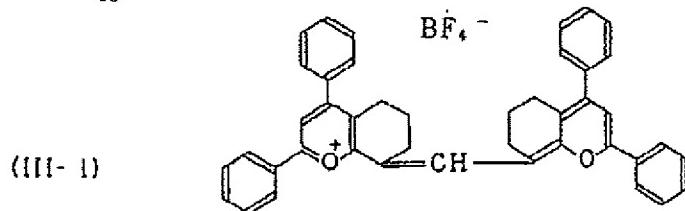


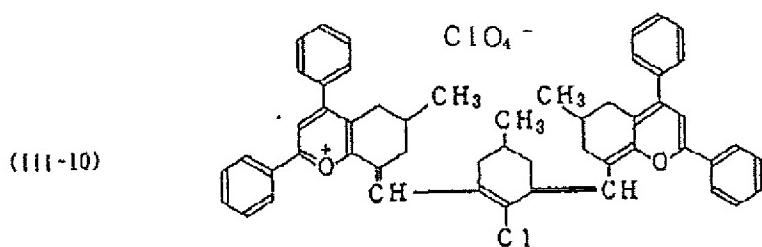
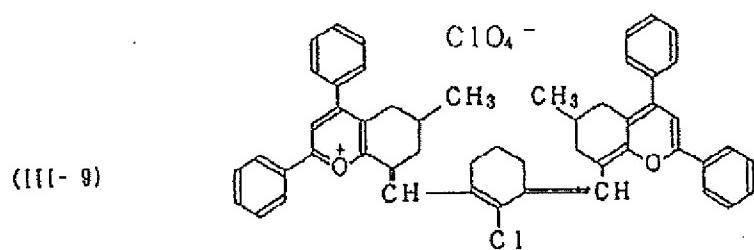
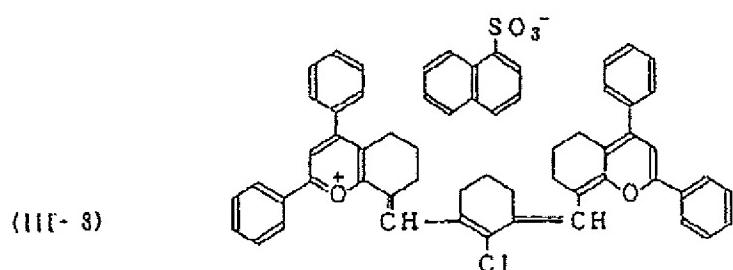
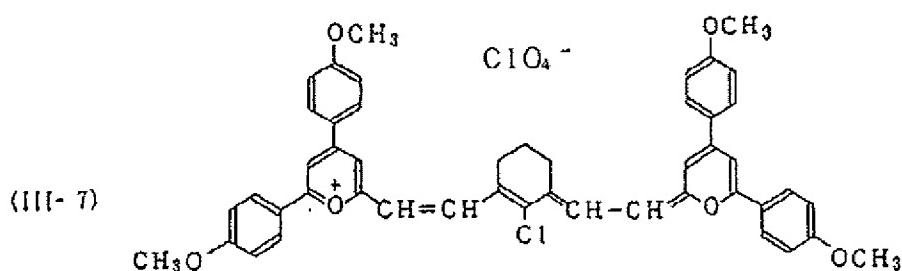
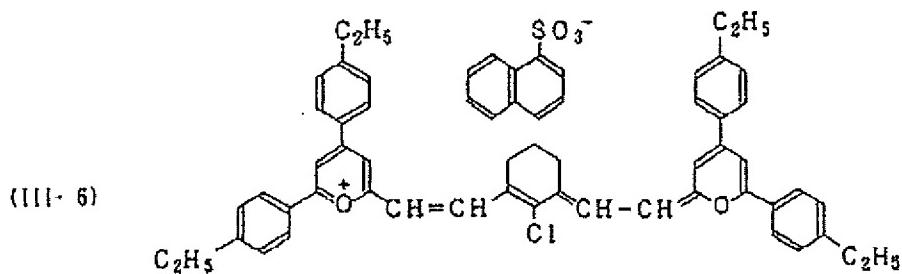
(II)

特開2001-125282

19

20



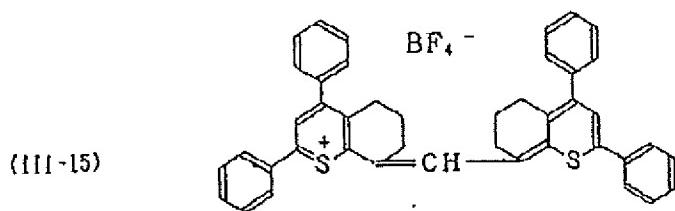
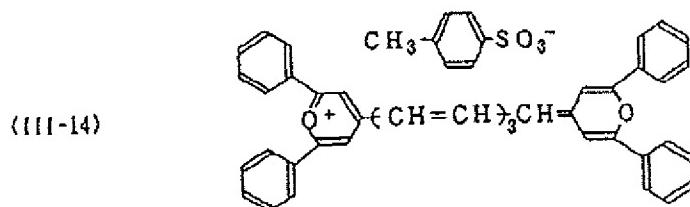
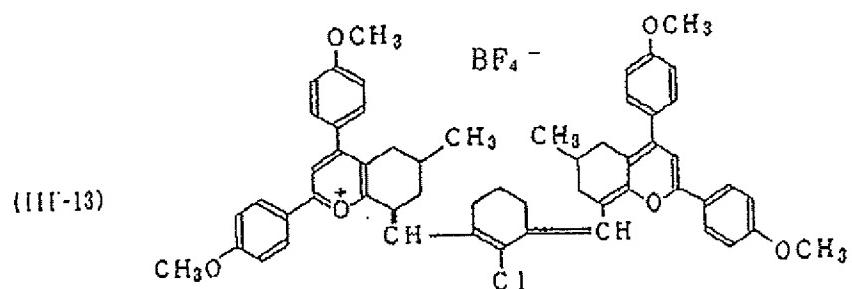
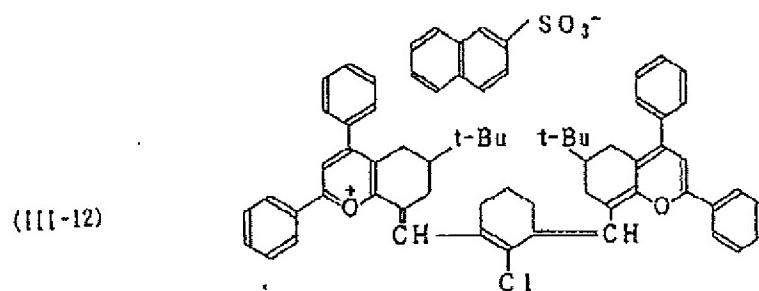
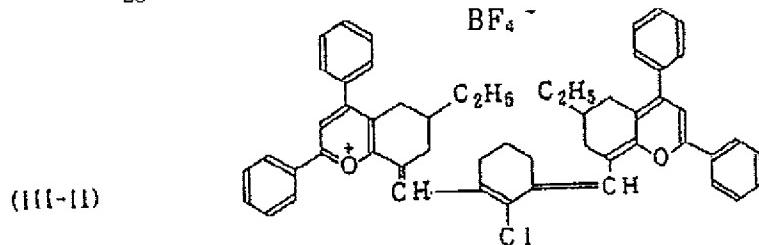


(13)

特開2001-125282

23

24



【0041】

【化13】

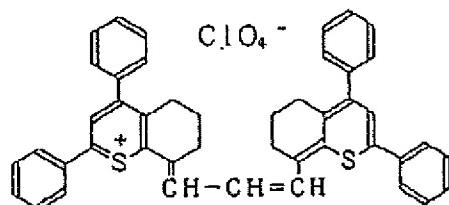
(14)

特開2001-125282

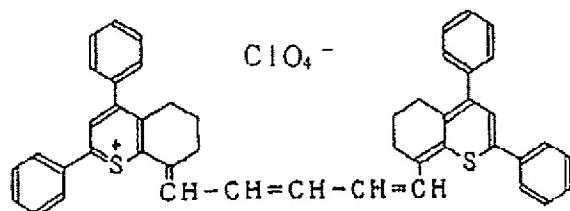
25

26

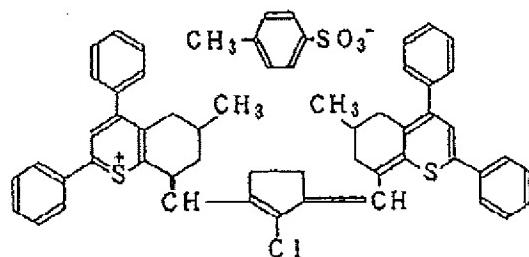
(III-16)



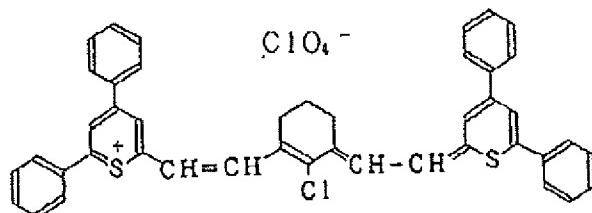
(III-17)



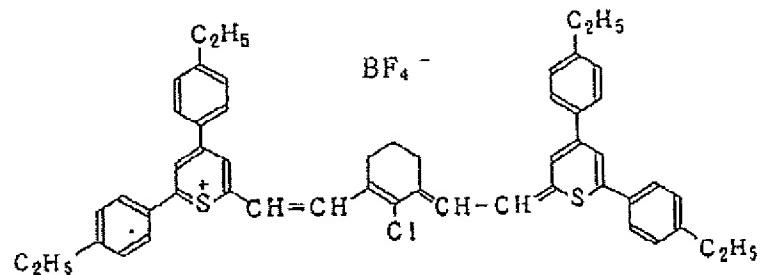
(III-18)



(III-19)



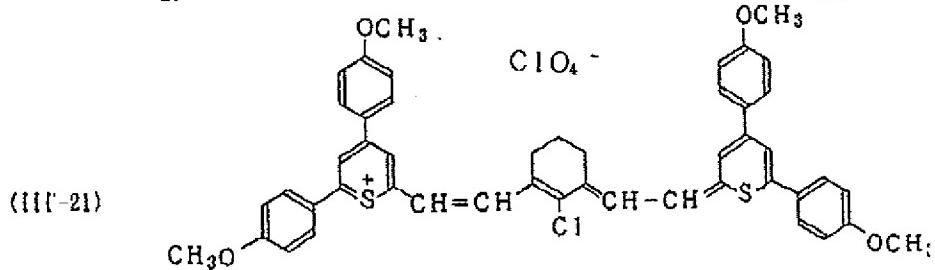
(III-20)



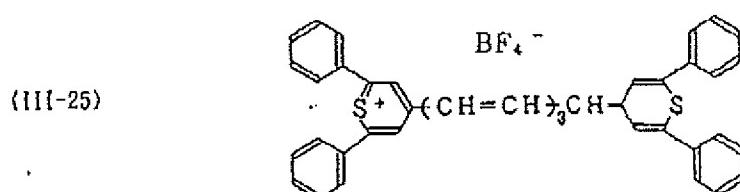
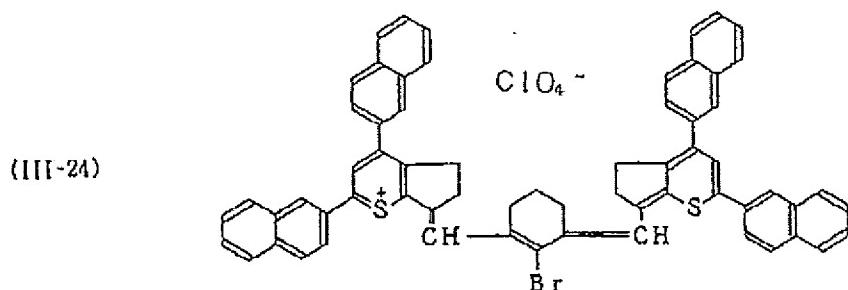
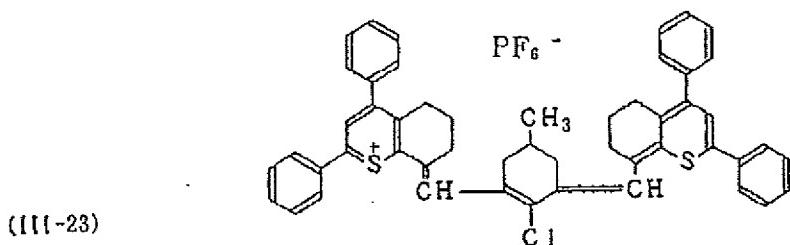
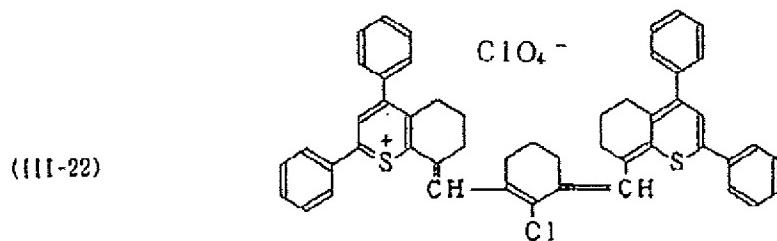
(15)

特開2001-125282

27



28



【0043】

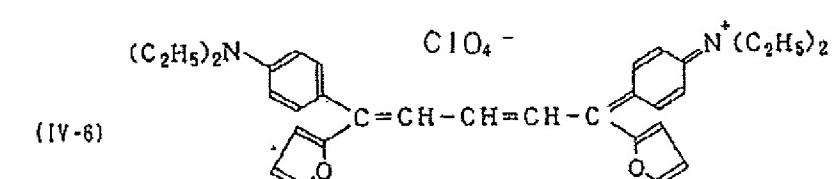
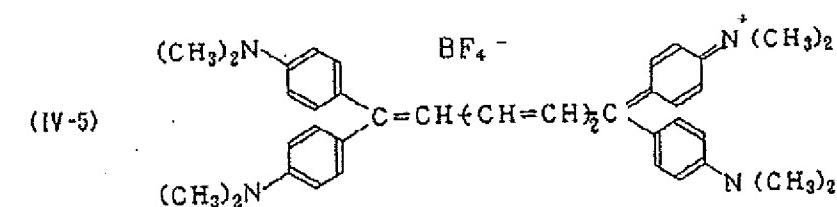
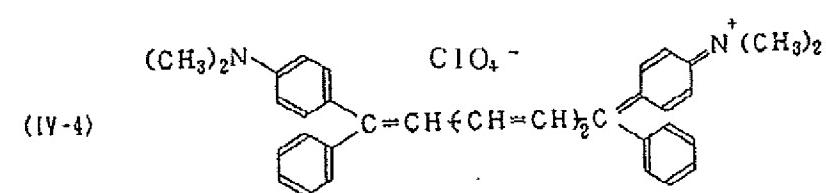
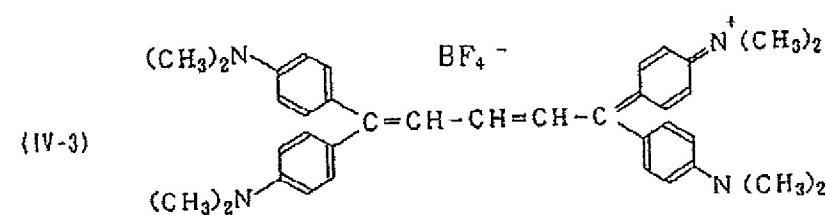
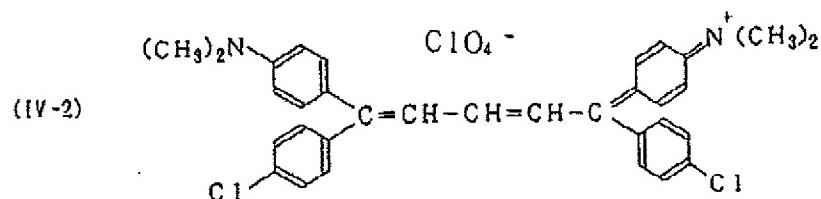
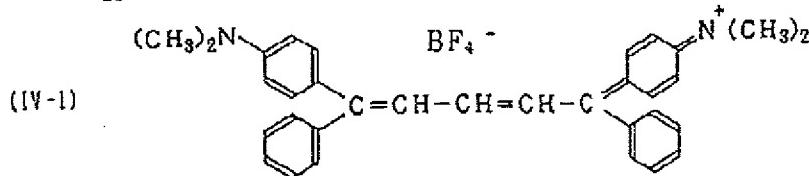
【化15】

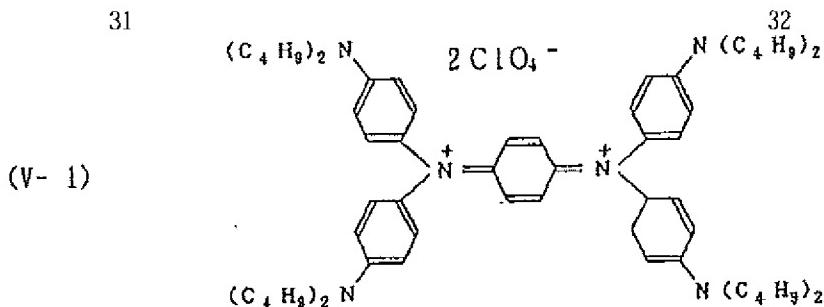
(16)

特開2001-125282

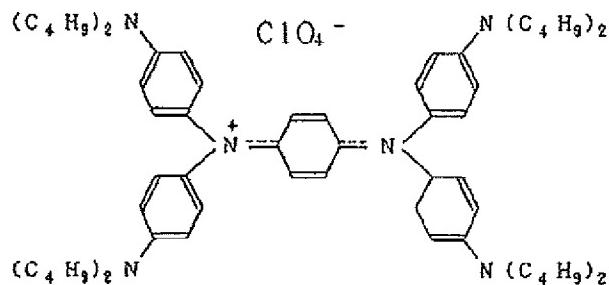
29

30





(V-2)



【0045】本発明で好ましいとするポジ型感光性組成物における前記光熱変換物質の含有割合は、1～70重量%であるのが好ましく、2～60重量%であるのが更に好ましく、3～50重量%であるのが特に好ましい。

【0046】又、本発明において感光性組成物として好ましいとする、光熱変換物質とアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物におけるアルカリ可溶性樹脂としては、例えば、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、フェノール性水酸基を有するアクリル酸誘導体の共重合体等が挙げられ、中で、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、又はポリビニルフェノール樹脂を含有するのが好ましく、特に、ノボラック樹脂を含有するのが好ましい。

【0047】ノボラック樹脂は、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、プロピルフェノール、n-ブチルフェノール、tert-ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、4, 4'-ビフェニルジオール、ビスフェノール-A、ピロカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール、フロログルシノール等のフェノール類の少なくとも1種を、酸性触媒下、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類（尚、ホルムアルデヒドに代えてパラホルムアルデヒドを、アセトアルデヒドに代えてパラアルデヒドを、用いてもよい。）、

又は、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、の少なくとも1種と重縮合させた樹脂であって、中で、本発明においては、フェノール類としてのフェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レゾルシノールと、アルデヒド類又はケトン類としてのホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒドとの重縮合体が好ましく、特に、m-クレゾール：p-クレゾール：2, 5-キシレノール：3, 5-キシレノール：レゾルシノールの混合割合がモル比で40～100：0～50：0～20：0～20：0～20の混合フェノール類、又は、フェノール：m-クレゾール：p-クレゾールの混合割合がモル比で1～100：0～70：0～60の混合フェノール類と、ホルムアルデヒドとの重縮合体が好ましい。

【0048】前記ノボラック樹脂は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー測定によるポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) が、好ましくは1, 000～15, 000、特に好ましくは1, 500～10, 000のものが用いられる。

【0049】又、レゾール樹脂は、ノボラック樹脂の重縮合における酸触媒に代えてアルカリ触媒を用いる以外は同様にして重縮合させた樹脂であって、本発明においては、前記ノボラック樹脂におけると同様の、フェノール類及びその混合組成、及び、アルデヒド類又はケトン類が好ましく、又、同様の重量平均分子量 (M_w) のものが好ましい。

【0050】又、ポリビニルフェノール樹脂は、例え

ば、o-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、ジヒドロキシスチレン、トリヒドロキシスチレン、テトラヒドロキシスチレン、ペンタヒドロキシスチレン、2-(o-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(m-ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-(p-ヒドロキシフェニル)プロピレン等のヒドロキシスチレン類(尚、これらは、ベンゼン環に塩素、臭素、沃素、弗素等のハロゲン原子、或いは炭素数1~4のアルキル基を置換基として有していてよい。)の単独又は2種以上を、ラジカル重合開始剤又はカチオン重合開始剤の存在下で重合させた樹脂であって、中で、本発明においては、ベンゼン環に炭素数1~4のアルキル基を置換基として有していてよいヒドロキシスチレン類の重合体が好ましく、特に、無置換のベンゼン環のヒドロキシスチレン類の重合体が好ましい。

【0051】前記ポリビニルフェノール樹脂は、又、一部水素添加を行ったものでもよく、tert-ブートキカルボニル基、ピラニル基、フリル基等で一部の水酸基を保護したものでもよい。又、重量平均分子量(M_w)が、好ましくは1,000~100,000、特に好ましくは1,500~50,000のものが用いられる。

【0052】ノボラック樹脂、レゾール樹脂、及びポリビニルフェノール樹脂の分子量が、前記範囲よりも小さいとレジストとしての十分な塗膜が得られず、前記範囲よりも大きいとアルカリ現像液に対する溶解性が小さくなり、露光部分の抜けが不十分となってレジストのパターンが得られにくくなる傾向となる。

【0053】本発明で好ましいとするポジ型感光性組成物における前記アルカリ可溶性樹脂の含有割合は、30~9.9重量%であるのが好ましく、40~9.8重量%であるのが更に好ましく、5.0~9.7重量%であるのが特に好ましい。

【0054】又、本発明において感光性組成物として好ましいとする、前記光熱変換物質と前記アルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物には、露光部と非露光部のアルカリ現像液に対する溶解性の差を増大させる目的で、近赤外線領域の光で分解されない溶解抑止剤が含有されていてよい。

【0055】その溶解抑止剤としては、例えば、特開平10-268512号公報に詳細に記載されているスルホン酸エステル類、燐酸エステル類、芳香族カルボン酸エステル類、芳香族ジスルホン類、カルボン酸無水物類、芳香族ケトン類、芳香族アルデヒド類、芳香族アミン類、芳香族エーテル類等、特開平11-190903号公報に詳細に記載されている、ラクトン骨格、N,N-ジアリールアミド骨格、ジアリールメチルイミノ骨格を有する色素、特開平11-143076号公報に詳細に記載されている、ラクトン骨格、チオラクトン骨格、スルホラクトン骨格を有する色素等を挙げることができる。

【0056】更に、溶解抑止剤として、例えば、ポリエチレングリコール類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックポリマー類、ポリエチレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリエチレングリコールアルキルアミン類、ポリエチレングリコールアルキルアミノエーテル類、グリセリン脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ソルビタン脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ソルビット脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ペンタエリスリット脂肪酸エステル及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ポリグリセリン脂肪酸エステル類等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。

【0057】本発明で好ましいとするポジ型感光性組成物における前記溶解抑止剤の含有割合は、5.0重量%以下であるのが好ましく、0.01~3.0重量%であるのが更に好ましく、0.1~2.0重量%であるのが特に好ましい。

【0058】又、本発明において感光性組成物として好ましいとする、前記光熱変換物質と前記アルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型感光性組成物には、アンダー現像性の付与等、現像性の改良を目的として、好ましくはpK_aが2以上の有機酸及びその有機酸の無水物が含有されていてよい。

【0059】その有機酸及びその無水物としては、例えば、特開昭60-88942号、特開昭63-276048号、特開平2-96754号各公報等に記載されたものが用いられ、具体的には、グリセリン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、プロピルマロン酸、コハク酸、リンゴ酸、メソ酒石酸、グルタル酸、β-メチルグルタル酸、β, β-ジメチルグルタル酸、β-エチルグルタル酸、β, β-ジエチルグルタル酸、β-ブロピルグルタル酸、β, β-メチルブロピルグルタル酸、ピメリン酸、スペリン酸、セバシン酸等の脂肪族飽和カルボン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸等の脂肪族不飽和カルボン酸、1, 1-シクロブタンジカルボン酸、1, 3-シクロブタンジカルボン酸、1, 1-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸等の炭素環式飽和カルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 3-ジヒドロキシ安息香酸、3, 4-ジメチル安息香酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、3, 5-ジメトキシ安息香酸、p-トルイル酸、2-ヒドロキシ-p-トルイル酸、2-ヒドロキシ-m-トルイル酸、2-ヒドロキシ-o-トルイル酸、マンデル

酸、没食子酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等の炭素環式不飽和カルボン酸、及び、メルドラム酸、アスコルビン酸、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、無水フタル酸等の無水物を挙げることができる。

【0060】本発明で好ましいとするポジ型感光性組成物における前記有機酸及びその無水物の含有割合は、30重量%以下であるのが好ましく、0.01～20重量%であるのが更に好ましく、0.1～10重量%であるのが特に好ましい。

【0061】又、本発明において感光性組成物として好ましいとするポジ型感光性組成物には、前記成分以外に、例えば、染料、顔料、塗布性改良剤、密着性改良剤、感度改良剤、感脂化剤等の感光性組成物に通常用いられる各種の添加剤が更に20重量%以下、好ましくは10重量%以下の範囲で含有されていてもよい。

【0062】本発明において感光性組成物は、通常、各構成成分を適当な溶媒に溶解した溶液として支持体表面に塗布した後、加熱、乾燥することにより、支持体表面に感光性層として形成され、感光性平版印刷版とされる。

【0063】ここで、その溶媒としては、使用成分に対して十分な溶解度を持ち、良好な塗膜性を与えるものであれば特に制限はないが、例えば、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のセロソルブ系溶媒、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等のプロピレングリコール系溶媒、酢酸ブチル、酢酸アミル、酪酸エチル、酪酸ブチル、ジエチルオキサレート、ピルビン酸エチル、エチル-2-ヒドロキシブチレート、エチルアセトアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエステル系溶媒、ヘプタノール、ヘキサノール、ジアセトンアルコール、フルシリアルアルコール等のアルコール系溶媒、シクロヘキサン、メチルアミルケトン等のケトン系溶媒、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の高極性溶媒、或いはこれらの混合溶媒、更にはこれらに芳香族炭化水素を添加したもの等が挙げられる。溶媒の使用割合は、感光性組成物の総量に対して、通常、重量比で1～20倍程度の範囲である。

【0064】又、その塗布方法としては、従来公知の方法、例えば、回転塗布、ワイヤーバー塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ロール塗布、ブレード塗布、及びカーテン塗布等を用いることができる。塗布量は用途

により異なるが、乾燥膜厚として、通常、0.3～7μm、好ましくは0.5～5μm、特に好ましくは1～3μmの範囲とする。尚、その際の乾燥温度としては、例えば、60～170℃程度、好ましくは70～150℃程度、乾燥時間としては、例えば、5秒～10分間程度、好ましくは10秒～5分間程度が採られる。

【0065】尚、画像形成時のコントラストの向上、及び、画像形成性の経時安定性の向上等を目的として、例えば、40～120℃程度、好ましくは40～70℃程度の温度で、5分～100時間程度、好ましくは30分～75時間程度の後加熱処理を施すことが好ましい。

【0066】又、その支持体としては、アルミニウム、亜鉛、銅、鋼等の金属板、アルミニウム、亜鉛、銅、鉄、クロム、ニッケル等をメッキ又は蒸着した金属板、紙、樹脂を塗布した紙、アルミニウム等の金属箔を貼着した紙、プラスチックフィルム、親水化処理したプラスチックフィルム、及びガラス板等が挙げられる。中で、好ましいのはアルミニウム板であり、塩酸又は硝酸溶液中での電解エッチング又はブラシ研磨による砂目立て処理、硫酸溶液中の陽極酸化処理、及び必要に応じて封孔処理等の表面処理が施されたアルミニウム板がより好ましい。又、支持体表面の粗さとしては、JIS B0601に規定される平均粗さR_aで、通常0.3～1.0μm、好ましくは0.4～0.8μm程度である。

【0067】本発明の印刷版の製造方法は、支持体表面に感光性組成物からなる感光性層が形成された感光性平版印刷版の該感光性層を画像露光し、アルカリ現像液にて現像処理した後、水洗水にて水洗処理することによる。

【0068】ここで、感光性層を画像露光する光源としては、カーボンアーク、水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光ランプ、タンゲステンランプ、ハロゲンランプや、He Ne レーザー、アルゴンイオンレーザー、YAG レーザー、He Cd レーザー、半導体レーザー、ルビーレーザー等のレーザー光源が挙げられるが、特に、光を吸収して発生した熱により画像形成させる場合には、波長域650～1,300nmの範囲のレーザー光線を発生する光源が好ましく、例えば、ルビーレーザー、YAG レーザー、半導体レーザー、LED 等の固体レーザーを挙げることができ、特に、小型で長寿命な半導体レーザーやYAG レーザーが好ましい。

【0069】尚、レーザー光源は、通常、レンズにより集光された高強度の光線（ビーム）として感光性層表面を走査するが、それに感應する本発明での感光性層の感度特性（mJ/cm²）は受光するレーザービームの光強度（mJ/s・cm²）に依存することがある。ここで、レーザービームの光強度は、光パワーメーターにより測定したレーザービームの単位時間当たりのエネルギー量（mJ/s）を感光性層表面におけるレーザービームの照射面積（cm²）で除することにより求めること

ができる。レーザービームの照射面積は、通常、レーザービーム強度の $1/e^2$ 強度を超える部分の面積で定義されるが、簡易的には相反則を示す感光性組成物を感光させて測定することもできる。

【0070】本発明において、光源の光強度としては、 $2.0 \times 10^6 \text{ mJ/s} \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることが好ましく、 $1.0 \times 10^7 \text{ mJ/s} \cdot \text{cm}^2$ 以上とすることが特に好ましい。光強度が前記範囲であれば、本発明での感光性層の感度特性を向上させ得る、走査露光時間を短くすることができ実用的に大きな利点となる。

【0071】又、本発明において、レーザー光源により画像露光する場合、外面ドラム走査露光、内面ドラム走査露光、平面走査露光等の各露光方式を用いることができる。これらの露光方式の中では、高解像度で高精細な画像が形成できる点から外面ドラム又は内面ドラム走査露光方式が好ましい。

【0072】感光性層を画像露光した後、現像処理に用いる現像液としては、露光部と非露光部との溶解性等の差で現像し得るアルカリ現像液であればよいが、親水性の面から、アルカリ金属の水酸化物とアルカリ金属の珪酸塩とを含有する水溶液であるのが好ましく、そのアルカリ金属の珪酸塩が、二酸化珪素としての含有量で0.5～5重量%、特には1.0～4.0重量%であるのが好ましい。又、非画像部の抜け性の面から、そのpHは12.0以上、更には12.5以上、特には13.0以上であるのが好ましい。

【0073】ここで、アルカリ剤としてのアルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等が挙げられ、又、アルカリ金属の珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウム等が挙げられる。

【0074】又、本発明におけるアルカリ現像液は、現像条件の幅を広げ得る点から、シリコーン類を含有するものであるのが好ましく、その含有量としては、1～10,000 ppm、特には5～1,000 ppmであるのが好ましい。

【0075】ここで、シリコーン類としては、シロキサン結合を骨格とし、具体的には、例えば、ジメチルポリシロキサン又はそのメチル基の一部が水素又はフェニル基で置換された主鎖を持つシリコーンオイル、シリコーンレジン等の中で、溶液型、エマルジョン型、及びコンパウンド型等として用いられているシリコーンオイルが好ましく、中で、消泡剤として用いられているものが好ましく、更に、ジメチルポリシロキサンとポリアルキレンオキサイドとの共重合体のような自己乳化型の親水性を有するものが特に好ましい。

【0076】更に、本発明におけるアルカリ現像液は、現像条件の幅を安定して広げ得る点から、カチオン性、アニオン性、ノニオン性、或いは両性界面活性剤を含有するものであるのが好ましく、その含有量としては、1

0～50,000 ppm、特には100～5,000 ppmであるのが好ましい。

【0077】ここで、カチオン性界面活性剤としては、具体的には、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリジメチルアンモニウムクロライド、パーフルオロトリメチルアンモニウムクロライド、ラウリルピリジニウムクロライド等の第4級アンモニウム塩類、2-オクタデシルヒドロキシエチル-2-イミダゾリン等のイミダゾリン誘導体類、N,N-ジエチルステアロアミド-メチルアミン塩酸塩、ポリオキシエチレンステアリルアミン等のアミン塩類等を挙げることができる。

【0078】又、アニオン性界面活性剤としては、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等の高級脂肪酸塩類、ラウリル硫酸ナトリウム、ステアリル硫酸ナトリウム等アルキル硫酸エステル塩類、オクチルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルアンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル塩類、アセチルアルコール硫酸エステルナトリウム等の脂肪族アルコール硫酸エステル塩類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩類、イソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム等のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩類、ラウリル磷酸ナトリウム、ステアリル磷酸ナトリウム等のアルキル磷酸エステル塩類、ラウリルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物、ラウリルエーテル硫酸アンモニウムのポリエチレンオキサイド付加物、ラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミンのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルフェニルエーテル硫酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ラウリルエーテル磷酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルフェニルエーテル磷酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類、ノニルフェニルエーテル磷酸ナトリウムのポリエチレンオキサイド付加物等のアルキルフェニルエーテル磷酸塩のポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることができる。

【0079】又、ノニオン性界面活性剤としては、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールブロックポリマー等のポリエチレングリコール類、ポリエチレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールステアリルエーテル、ポリエチレングリコールオレイルエーテル、ポリエチレングリコールベヘニルエーテル等のポリエチレングリコール

アルキルエーテル類、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールセチルエーテル、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールデシルテトラデシルエーテル等のポリエチレングリコールポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、ポリエチレングリコールオクチルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル等のポリエチレングリコールアルキルフェニルエーテル類、モノステアリン酸エチレングリコール、ジステアリン酸エチレングリコール、ステアリン酸ジエチレングリコール、ジステアリン酸ポリエチレングリコール、モノラウリン酸ポリエチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール、モノオレイン酸ポリエチレングリコール等のポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、モノミリスチン酸グリセリル、モノステアリン酸グリセリル、モノイソステアリン酸グリセリル、ジステアリン酸グリセリル、モノオレイン酸グリセリル、ジオレイン酸グリセリル等のグリセリン脂肪酸エステル類、及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、モノパルミチン酸ソルビタン、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、モノオレイン酸ソルビタン、トリオレイン酸ソルビタン等のソルビタン脂肪酸エステル類、及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、モノラウリン酸ソルビット、テトラステアリン酸ソルビット、ヘキサステアリン酸ソルビット、テトラオレイン酸ソルビット等のソルビット脂肪酸エステル類、及びそのポリエチレンオキサイド付加物類、ヒマシ油のポリエチレンオキサイド付加物類等を挙げることができる。

【0080】又、両性界面活性剤としては、N-ラウリル-N,N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウム、N-ステアリル-N,N-ジメチル-N-カルボキシメチルアンモニウム、N-ラウリル-N,N-ジヒドロキシエチル-N-カルボキシメチルアンモニウム、N-ラウリル-N,N-トリス(カルボキシメチル)アンモニウム等のベタイン型化合物類、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリウム等のイミダゾリウム塩類、イミダゾリン-N-ナトリウムエチルスルホネート、イミダゾリン-N-ナトリウムエチルスルフェート等のイミダゾリン類等を挙げることができる。

【0081】以上の界面活性剤の中で、本発明においては、カチオン性界面活性剤としての前記第4級アンモニウム塩類、ノニオン性界面活性剤としての前記各種のポリエチレングリコール誘導体類、前記各種のポリエチレンオキサイド付加物類等のポリエチレンオキサイド誘導体類、両性界面活性剤としてのベタイン型化合物類が好ましい。

【0082】尚、本発明におけるアルカリ現像液には、前記アルカリ剤、前記シリコーン類、前記界面活性剤の外に、必要に応じて、更に、硬水軟化剤、pH調整剤、

消泡剤等の添加剤を含有させることができる。これらの添加剤は、アルカリ現像液中に、好ましくは0.001～5重量%、特に好ましくは0.005～3重量%の濃度で含有させることができる。

【0083】尚、現像処理は、浸漬現像、スプレー現像、ブラシ現像、超音波現像等により、好ましくは10～50℃程度、特に好ましくは20～40℃程度の温度でなされる。

【0084】本発明において、現像処理した後、現像液を洗い流すための水洗処理を、消泡剤を含有する水洗水で行うことを必須とし、その含有量としては、10～10,000ppm、特には20～5,000ppmであるのが好ましい。消泡剤を含有しない場合には、印刷版として、非画像部での汚れ、及び画像部でのインキ付着不良による白抜け等がない印刷物を安定して得るという本発明の効果を達成することができず、一方、多過ぎても同様の傾向となる。尚、水洗水に消泡剤を含有させることによる本発明の効果は、アルカリ現像液が界面活性剤を前述の好ましい範囲で含有するものであるとき、特に顕著となる。

【0085】ここで、消泡剤としては、ヒマシ油、亜麻仁油等の油脂系、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸系、天然ワックス等の脂肪酸エステル系、ポリオキシアルキレンモノハイドリックアルコール等のアルコール系、ジ-*t*-アミルフェノキシエタノール、ヘプチルセロソルブ、ノニルセロソルブ、3-ヘプチルカルビトール等のエーテル系、トリブチルfosfate、トリス(ブロキシエチル)fosfate等の磷酸エステル系、ジアミルアミン等のアミン系、ポリアルキレンアミド、アシレートポリアミド等のアミド系、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、オレイン酸カリウム、羊毛オレイン酸のカルシウム塩等の金属石鹼系、ラウリル硫酸エステルナトリウム等の硫酸エステル系、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、メチル水素ポリシロキサン、フロロポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンとポリアルキレンオキサイドとの共重合体等のシリコーンオイル、及びその溶液型、エマルジョン型、ペースト型シリコーンオイル等のシリコーン系の消泡剤が挙げられるが、中で、シリコーン系消泡剤が好ましい。

【0086】又、水洗水としては、日本国水道法(昭和32年法律第177号)及びそれに基づく水質基準に関する省令(昭和53年8月31日厚生省令第56号)、同国温泉法(昭和23年7月10日法律第125号及びその別表)、及び、WHO規定水道水基準によって規定される水中の混入の状態に於ける各元素やミネラル等への影響、等に基づくものが好ましく、更に、本発明の効果の達成をより確実にするために、カルシウム濃度が、炭酸カルシウムとしての濃度として、0.001～200ppmであるのが好ましく、0.01～150ppm

であるのが更に好ましく、0.05~1.0 ppmであるのが特に好ましい。

【0087】又、水洗水としては、本発明の効果の達成をより確実にするために、キレート形成性化合物を含有するものであるのが好ましく、その含有量としては、0.001~1.5重量%であるのが好ましく、0.005~1.0重量%であるのが更に好ましく、0.01~5重量%であるのが特に好ましい。

【0088】ここで、キレート形成性化合物としては、特に限定されるものではないが、酸性基を有するアミン又はその誘導体類が特に好ましい。その酸性基を有するアミンとしては、脂肪族、脂環式、又は芳香族炭化水素アミンであり、モノアミンに限定されず、ジアミン、トリアミン等のポリアミンであってもよく、又、第1アミン、第2アミン、第3アミンのいずれであってもよいが、カルボキシル基、スルホン基、燐酸基、フェノール基等の酸性基、好ましくはカルボキシル基を、1個以上、好ましくは、アミノ基と同数以上有する化合物であって、その酸性基が、アンモニウム塩や、ナトリウム、カリウム等の金属塩等の塩、炭素数1~4のアルキルエステル等のエステル等を形成した誘導体であってもよく、更に、水酸基、カルボニル基、アリール基、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい。又、その分子量は、2,000以下であるのが好ましく、1,000以下であるのが更に好ましい。

【0089】本発明におけるこれらの、酸性基を有するアミン又はその誘導体類としては、具体的には、例えば、エチレンジアミンモノ酢酸、エチレンジアミンジ酢酸、エチレンジアミントリ酢酸、エチレンジアミンテトラ酢酸、アミノ酔酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、ラウリル- β -イミノジプロピオン酸、システイン酸、N-フェニルグリシン、フェニルアラニン、N-フェニルアラニン、チロシン、エチルアミニノジ酢酸等、及び、それらのナトリウム、カリウム等の金属の部分塩、アンモニウムの部分塩、部分メチルエステル、部分エチルエステル等の誘導体等が挙げられ、中でも、エチレンジアミンテトラ酢酸又はその金属塩、アスパラギン酸やグルタミン酸等のモノアミノジカルボン酸又はその金属塩が好ましく、エチレンジアミンテトラ酢酸又はその金属塩が特に好ましい。尚、ここで、「部分」とは、各化合物中に存在する全カルボキシル基ではない状態であって、各化合物における平均値を言い、必ずしも自然数に限定されるものではない。

【0090】本発明において、前記水洗水による水洗処理は、通常、水洗水槽を用い、現像処理した印刷版を槽中の水洗水に浸漬する方法、現像処理した印刷版面に槽上で水洗水をシャワー又はスプレー等により液滴状で供給する方法等により施されるが、中で、印刷版面に水洗水を液滴状で供給する方法によるのが好ましい。又、水洗水槽中の水洗水は、非循環方式、或いは、水洗水を水

洗水槽に戻すか、水洗水を印刷版面上に供給する形で水洗水槽に戻す等の循環方式のいずれであってもよいが、水洗水を循環させながら水洗する循環方式で、特には、水洗水を印刷版面上に供給する形で水洗水槽に戻す循環方式で、水洗水を印刷版面に液滴状で供給する方法において、本発明の効果を顕著に発現させ得ることとなる。

【0091】尚、水洗水の温度は、通常10~40℃、好ましくは15~35℃、更に好ましくは20~30℃、水洗時間は、通常2~120秒、好ましくは5~60秒、更に好ましくは10~45秒である。

【0092】本発明の印刷版の製造方法は、前記水洗処理を必須とするが、水洗処理後、アラビアゴム、デキストリン類、カルボキシメチルセルロース類、燐酸等を含有する版面保護液を版面に塗布し、乾燥させるガム引き処理を施してもよい。

【0093】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

20 実施例1~6、比較例1

アルミニウム板（厚さ0.24mm）を、3重量%水酸化ナトリウム浴中で60℃で1分間脱脂処理を行った後、12g/リットルの濃度の塩酸浴中で25℃、80A/dm²の電流密度で10秒間電解エッチング処理を行い、水洗後、10g/リットルの濃度の水酸化ナトリウム浴中で50℃で3秒間デスマット処理し、水洗後、30重量%硫酸浴中で30℃、10A/dm²の電流密度で15秒間陽極酸化処理を行った。更に、90℃、pH9にて熱水封孔処理し、水洗、乾燥して平版印刷版支持体用のアルミニウム板を作製した。

【0094】得られたアルミニウム板支持体表面に、光熱変換物質として、前記具体例(II-8)で示したインドール系色素（日本化薬社製、「CY-10」）4重量部、アルカリ可溶性樹脂として、フェノール/m-クレゾール/p-クレゾール=50/30/20（モル比）の混合フェノールをホルムアルデヒドで重縮合したノボラック樹脂(M₁ 9, 400、住友デュレズ社製、「SK-188」)100重量部、溶解抑制剤として、ポリエチレングリコール（東邦化学工業社製、「PEG #2000」）4重量部、及び、現像性改良剤として、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸5重量部とを、メチルセロソルブ1,000重量部に溶解した塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、乾燥させることにより、乾燥膜厚が2.5g/m²のポジ型感光性組成物からなる感光性層を有するポジ型感光性平版印刷版を作製した。

【0095】一方、現像液として、珪酸カリウム2.830kgと水酸化カリウム0.712kgを水46.458kgに溶解して二酸化珪素としての含有量を1.5重量%とし、更に、ベタイン型化合物の両性界面活性剤（第一工業製薬社製「アモーゲンK」）を3,000

p p m、シリコーン類（ダウコーニングアジア社製「F S アンチフォーム80」）を300 p p m添加したp H 13.3のアルカリ水溶液を作製し、又、水洗水として、カルシウム濃度140 p p mの水道水（実施例1～5、比較例1）、又は、カルシウム濃度0.1 p p mの脱イオン水（実施例6）に、それぞれエチレンジアミンテトラ酢酸2ナトリウム塩を0.1重量%添加し、更に、表1に示す濃度となるように、シリコーン系消泡剤（ダウコーニングアジア社製「F S アンチフォーム80」）の3重量%水溶液を加えて（実施例1～6）又は加えずして（比較例1）、水洗水を作製した。

【0096】前記で得られたポジ型感光性平版印刷版を、レーザー露光機（Creo社製、「Trendsetter」）で200 mJ/cm²で画像露光した後、自動現像機（米国ウェスタンリソテック社製「Diamond Plate Processor 127」）を用い、その現像液槽（容量60リットル）に前記で作製した現像液を入れ、現像液の温度を34℃として、スプレー現像法により60秒間の現像処理を施した後、同自動現像機内の水洗水槽（容量20リットル）に、前記で*

表1

*作製した各水洗水20リットルを入れ、更に、印刷版を多量に処理した場合に準じた状態とするために現像液12リットルを入れて、オーバーフローした容量以上分を循環させながら、水洗水の温度を26℃として、版面に水洗水を25秒間スプレーすることにより水洗処理し、熱風乾燥して各ポジ型平版印刷版を作製した。

【0097】その水洗処理時の泡の発生状況を観察し、以下の基準で評価し、結果を表1に示した。

○：泡の発生なし。

△：僅かの泡が発生するが、水洗水槽からの流出はない。

×：大量の泡が発生し、水洗水槽からの流出あり。

【0098】引き続いて、得られた各ポジ型平版印刷版を、枚葉印刷機（三菱重工社製）にかけて印刷試験を行い、非画像部での汚れ、及び、画像部でのインキ付着不良による白抜け等の発生状況の有無を観察し、結果を表1に示した。

【0099】

【表1】

	水洗水		水洗処理	印刷結果	
	カルシウム濃度(p p m)	消泡剤濃度(p p m)		泡発生状況	非画像部汚れ
実施例1	140	45	○	無	無
実施例2	140	150	○	無	無
実施例3	140	450	○	無	無
実施例4	140	1500	○	無	無
実施例5	140	5	△	若干有	無
実施例6	0.1	45	○	無	無
比較例1	140	0	×	多数有	無

【0100】

【発明の効果】本発明によれば、非画像部での汚れ、及び画像部でのインキ付着不良による白抜け等がない印刷

物を安定して得ることができる印刷版の製造方法を提供することができる。